



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Gebrauchsmuster**
⑩ **DE 296 18 058 U 1**

⑳ Aktenzeichen: 296 18 058.0
㉔ Anmeldetag: 18. 10. 96
㉞ Eintragungstag: 23. 1. 97
㉟ Bekanntmachung
im Patentblatt: 6. 3. 97

⑥ Int. Cl.⁸:
A47 L 13/16
B 29 D 31/00
D 06 N 7/06
D 04 G 1/00
C 08 L 1/00
// B29K 1:00

DE 296 18 058 U 1

㉚ Inhaber:
Kalle Nalo GmbH, 65203 Wiesbaden, DE

㉜ Biocid ausgerüstetes Schwammtuch

DE 296 18 058 U 1

96/K307G

- 1 -

18. Oktober 1996
PUL-Dr. P.-wf

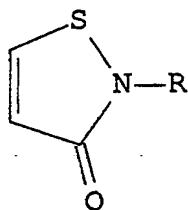
Biocid ausgerüstetes Schwammtuch

Die vorliegende Neuerung betrifft ein nach dem Viskoseverfahren hergestelltes Schwammtuch, das sich als vielseitig einsetzbares Putz- und Reinigungstuch, insbesondere für den privaten Haushalt, eignet.

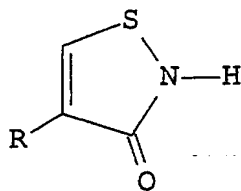
Die Schwammtuchherstellung nach dem Viskoseverfahren ist seit langem bekannt. Darin wird zunächst Zellstoff, insbesondere Holzzellstoff, mit Natriumhydroxid und Schwefelkohlenstoff in eine alkalische Cellulosexanthogenatlösung, die sogenannte Viskoselösung, übergeführt. Parallel dazu werden Baumwollkämmlinge mit verdünnter, detergentienhaltiger NaOH entfettet und mercerisiert. Viskoselösung und Baumwollfasern werden dann zu einer homogenen Masse vermischt, allgemein mit Hilfe eines Kneters. Anstelle der Baumwollfasern können auch mercerisierte Viskosefasern als innere Verstärkung dienen. Anschließend wird Glaubersalz (Natriumsulfat-Decahydrat) hinzugefügt und ebenfalls gleichmäßig vermischt. Diese Schwammtuch-Rohmasse wird dann auf eine gelochtes Endlosband in der jeweils gewünschten Höhe aufgetragen. Es ist auch möglich, eine Mischung aus Viskoselösung und Glaubersalz auf ein Trägermaterial aus Kunststoff, beispielsweise ein Netz aus Polyethylenterephthalat (PET), aufzutragen. Die Regenerierung der Cellulose erfolgt dann in einem erwärmten, alkalischen Koagulationsbad. Sie kann auch in einem sauren Medium, beispielsweise verdünnter Schwefelsäure, durchgeführt werden. Dabei wird die innere Verstärkung in den Schwammtuchkörper eingebunden.

Das Glaubersalz weist einen sehr niedrigen Schmelzpunkt (etwa 32 bis 33 °C) auf. Es wird daher in dem Koagulationsbad aufgeschmolzen und herausgelöst. An Stelle der

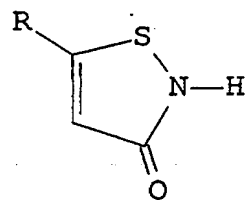
- Salzkristalle bleiben Poren und Hohlräume zurück. Schließlich wird das Schwammtuch ausgewaschen, um es von Salzresten und anhaftenden Reaktionsprodukten zu befreien. Nach dem Trocknen wird es in schmale Bahnen geschnitten, die wiederum aufgerollt werden. Die Rollenware kann dann zu Tüchern der gewünschten Größe konfektioniert werden. Falls gewünscht, kann sie vorher noch bedruckt werden.
- 10 Faserverstärkte Schwammtücher sind im trockenen Zustand jedoch spröde. Sie werden daher nur in wenigen Ländern in dieser Form in den Handel gebracht. Befeuchtete Schwammtücher sind demgegenüber flexibler und haben einen wesentlichen besseren "Griff". Um das Schwammtuch
- 15 feucht zu halten, werden die Schwammtuchbahnen mit der Lösung eines hydoskopischen Salzes, insbesondere Magnesiumchlorid, imprägniert. Überschüssige Flüssigkeit wird mit Hilfe eines Quetschwalzenpaares entfernt. Die feuchten Tücher werden dann verpackt, normalerweise in einer
- 20 Kunststoffolie. Dabei können sich in der Verpackung jedoch Mikroorganismen, insbesondere Bakterien und Pilze, vermehren, was sich in Form von dunklen Flecken auf den Schwammtüchern äußert.
- 25 Es stellte sich daher die Aufgabe, diese Mikroorganismen abzutöten oder zumindest an der Ausbreitung zu hindern.
- Gemäß der vorliegenden Neuerung wird die Aufgabe gelöst durch ein Schwammtuch auf der Basis von regenerierter
- 30 Cellulose, das mit einer Innenverstärkung versehen und mit einem biocid wirkenden Mittel imprägniert ist. Bevorzugte Mittel sind dabei Isothiazolon-, Benzisothiazolon- und Benzimidazol-Derivate, insbesondere solche der folgenden Formeln 1 bis 15.



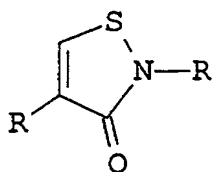
(1)



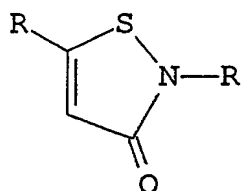
(2)



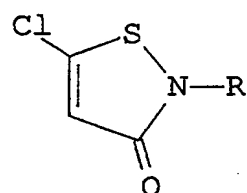
(3)



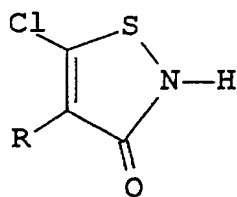
(4)



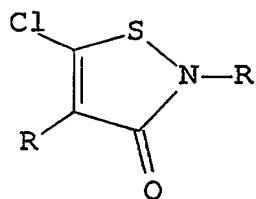
(5)



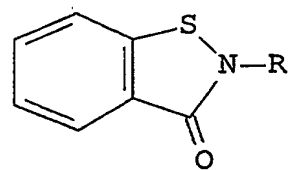
(6)



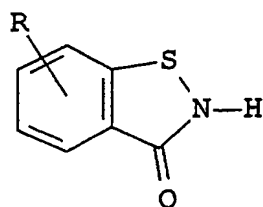
(7)



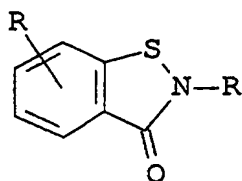
(8)



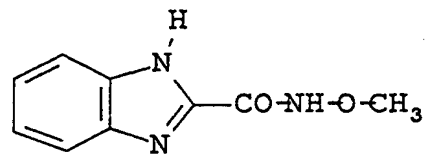
(9)



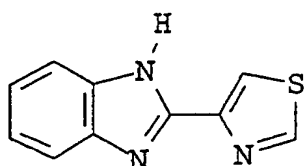
(10)



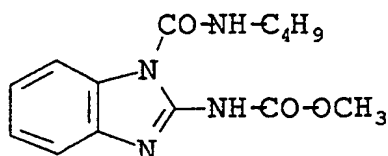
(11)



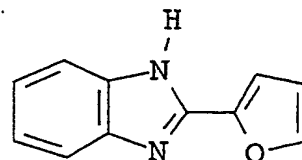
(12)



(13)



(14)



(15)

Der Rest R steht in den vorgenannten Formeln für einen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkadienylrest, der im allgemeinen 1 bis 20 Kohlenstoffatome umfaßt und vorzugsweise geradkettig ist. Von diesen sind die geradkettigen Alkylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt. Als größter praktikabler N-Alkylrest hat sich der Stearylrest erwiesen. Verbindungen, deren N-Alkylrest 14 Kohlenstoffatome oder weniger umfaßt, zeigen allgemein eine höhere baktericide Wirkung. Mit abnehmender Kettenlänge steigt jedoch auch die Wasserlöslichkeit. Ist mehr als eine Alkylgruppe vorhanden, dann beträgt die Gesamtzahl der darin enthaltenen Kohlenstoffatome vorzugsweise ebenfalls nicht mehr als 20. In der Verbindung der Formel 7 kann der Rest R darüber hinaus auch für ein Chloratom stehen. Bei den chloresubstituierten Isothiazolonen, d.h. bei den Verbindungen 6 bis 8, umfaßt die Alkylgruppe allgemein nur 1 bis 12, bevorzugt sogar nur 1 bis 8, Kohlenstoffatome. Durch den zweiten Chloresubstituenten wird die bakterizide Wirkung der Verbindung verstärkt, zudem ihre Wasserlöslichkeit verringert. In den Verbindungen der Formeln 9, 10 und 11 ist der Alkylrest allgemein kürzer. Er enthält nur 1 bis 4 Kohlenstoffatome, wobei Methyl-, Ethyl- und Propylreste wiederum bevorzugt sind.

Daneben kann R auch für einen Cycloalkylrest stehen, der im allgemeinen 3 bis 12 Kohlenstoffatome umfaßt. In den chloresubstituierten Isothiazolonverbindungen der Formeln

6 bis 8 umfaßt der Cycloalkylrest allgemein nur 3 bis 8 Kohlenstoffatome, wobei der Cyclohexylrest besonders hervorgehoben ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln 1, 3, 6 und 9. Die Verbindungen der Formeln 12 bis 15 sind auch bekannt unter den INN-Bezeichnungen Carbendazim, Thiobenzadol, Benomyl bzw. Fuberidazol.

Fungicid und/oder baktericid wirken auch quaternäre Ammoniumsalze mit langkettigen, in der Regel gesättigten, aber auch ungesättigten Alkylgruppen mit 6 bis 24, bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Von diesen kationischen, tensioaktiven Ammoniumsalzen besonders zu nennen sind Di(C₁₀-C₁₈)alkyldimethylammoniumchloride (wie Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid), (C₈-C₁₈)Alkyl-trimethyl-ammoniumchloride (wie Trimethyl-octyl-ammoniumchlorid, Decyl-trimethyl-ammoniumchlorid und Hexadecyl-trimethyl-ammoniumchlorid), Sojaalkyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Dicocosalkyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-dimethyl-ammoniumchloride (wie Benzyl-dimethyl-stearyl-ammoniumchlorid, Benzyl-cocosalkyl-dimethyl-ammoniumchlorid oder Cocosalkyl-(2,4-dichlor-benzyl)-dimethyl-ammoniumchlorid. Häufig werden auch Gemische von quaternären Ammoniumsalzen verschieden langer Fettsäuren eingesetzt (Cocosalkyl und Sojaalkyl steht für ein Gemisch verschieden langer, gesättigter und ungesättigter Alkylgruppen). Das Anion in den Ammoniumsalzen muß nicht notwendig Chlorid sein. Ebenso gut kann das Anion auch Bromid, Acetat, Propionat, Sorbat, Benzoat oder Sulfat sein. Diese Verbindungen sind beispielsweise in der EP-A 286 009 beschrieben.

Als baktericide Mittel in dem neuerungsgemäßen Schwammtuch können auch Dipyridyldisulfid und dessen Bis-N-oxid eingesetzt werden, speziell Di-pyridin-2-yl-disulfid. Ferner können auch die ebenfalls in der EP-A 286 009

beschriebenen 1-Alkyl- und 1-Alkenyl-pyridiniumsalze (wie 1-Lauryl-pyridiniumchlorid) eingesetzt werden. Verwendbar sind auch Biguanidverbindungen, wie sie in der US-A 4 675 347 beschrieben sind. Weiterhin geeignet sind auch Penicilline, Cephalosporine, Tetracycline und andere antibakteriell wirksame Verbindungen, soweit für diesen Zweck amtlich zugelassen. Schließlich können auch mehrere der vorgenannten Mittel miteinander kombiniert sein.

Die biocide Ausrüstung kann auch durch Behandeln mit Glycerin oder Propan-1,2-diol (Propylenglykol) bewirkt werden. Um wirksam zu sein, müssen sie in dem Schwammtuch in einer Menge vorhanden sein, die ausreicht, um die Wasseraktivität (den sogenannten a_w -Wert) auf 0,9 oder weniger herabzusetzen. Bei einem a_w -Wert von 0,85 und weniger wird auch die Entwicklung von Schimmelpilzen gehemmt (siehe E. Lück, Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 153 [1973] 42 - 52). Viele der genannten Verbindungen wirken nicht nur gegen Pilze und Bakterien, sondern auch gegen Hefen, Algen und andere Mikroorganismen.

Der Gewichtsanteil der biocid wirksamen Verbindung(en) ist von der Art der Mikroorganismen und der Konstitution der jeweiligen Verbindung abhängig. Im Falle eines (C_{12} - C_{18})Alkyl-benzyl-dimethyl-ammoniumchlorids liegt die fungicid wirksame Menge bei etwa 700 bis 1000 ppm, bezogen auf das Trockengewicht des Schwammtuchs. Beim Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid reicht bereits 1 ppm aus, um eine algicide Wirkung zu erreichen.

Das biocid wirkende Mittel kann dem erwähnten Befeuchtungsbad hinzugefügt sein. Das Bad enthält bevorzugt eine etwa 2 bis 8 gew.-%ige, insbesondere eine etwa 4 gew.-%ige Magnesiumchloridlösung. Dieses Herstellungsverfahren ist apparativ besonders günstig. Es kann aber

- auch in ein separates Behandlungsbad gegeben werden. Die befeuchteten Schwammtücher enthalten etwa 1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt etwa 2 bis 3 Gew.-% an $MgCl_2$, jeweils bezogen auf das Trockengewicht des Schwammtuches. Die
- 5 Imprägnierung mit dem hygroskopischen Salz und die Imprägnierung mit der biocid wirkenden Verbindung sind prinzipiell jedoch unabhängig voneinander. Auch nicht-befeuchtete Schwammtücher können somit antibakteriell ausgerüstet sein.
- 10
- Die als Innenverstärkung dienenden Baumwoll- oder Viskosefasern in dem neuerungsgemäßen Schwammtuch haben allgemein eine Stapelfaserlänge von 5 bis 50 mm, bevorzugt 10 bis 30 mm. Sie werden wie eingangs beschrieben
- 15 vor ihrer Verwendung gegebenenfalls entfettet und mercerisiert. Der Anteil der Innenverstärkung beträgt allgemein etwa 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht des Schwammtuches.
- 20
- Die weitere Herstellung erfolgt dann vorzugsweise, wie eingangs beschrieben, durch Verkneten der Baumwoll- oder Viskosefasern mit der Viskoselösung und anschließend auch mit dem Glaubersalz, Ausstreichen der aus dem Kne-
- 25 ter erhaltenen Masse auf ein Transportband, Koagulieren unter Hitzeeinwirkung, Waschen und Trocknen. In einer weiteren Ausführungsform kann die Mischung aus Viskoselösung und Glaubersalz auch auf ein Kunststoff-Fasermaterial, bevorzugt ein Polyethylenterephthalat-Netz,
- 30 aufgetragen werden. Das Koagulationsbad enthält allgemein Natriumhydroxid und ist damit stark alkalisch ($pH > 13$). Anstelle des alkalischen Koagulationsbads läßt sich auch ein saures Bad mit einem pH-Wert von etwa 1 verwenden. Es enthält allgemein verdünnte Schwefelsäure.
- 35 Daneben enthält das Koagulationsbad allgemein noch Glaubersalz.

Schutzansprüche

1. Schwammtuch auf der Basis von regenerierter Cellulose, das mit einer Innenverstärkung versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem biocid wirkenden Mittel imprägniert ist.
5
2. Schwammtuch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das biocid wirkende Mittel ein Isothiazolon-, Benzisothiazolon- oder Benzimidazol-Derivat ist.
10
3. Schwammtuch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das biocid wirkende Mittel ein quaternäres Ammoniumsalz ist.
15
4. Schwammtuch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das biocid wirkende Mittel Glycerin oder Propan-1,2-diol ist.
20
5. Schwammtuch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenverstärkung aus Baumwoll- oder Viskosefasern besteht, die eine Stapelfaserlänge von 5 bis 50 mm, bevorzugt 10 bis 30 mm, aufweisen.
25
6. Schwammtuch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenverstärkung aus einem Kunststoff-Fasermaterial, bevorzugt aus einem Polyethylen-terephthalat-Netz, besteht.
30
7. Schwammtuch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Innenverstärkung 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Schwammtuches, beträgt.
35

21.10.95
Kalle Nale GmbH - D-65025 Wiesbaden

- 9 -

8. Schwammtuch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einer wäßrigen Magnesiumchloridlösung befeuchtet ist.

5

-.-.-